

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-242130

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065
C23C 14/34
C23C 16/50
C23F 4/00
H01L 21/205
H05H 1/46
// H01L 21/203

(21)Application number : 09-102943

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 21.04.1997

(72)Inventor : MORI MASASHI
TAJI SHINICHI
YOKOGAWA KATANOBU

(30)Priority

Priority number : 08106802
08347139

Priority date : 26.04.1996
26.12.1996

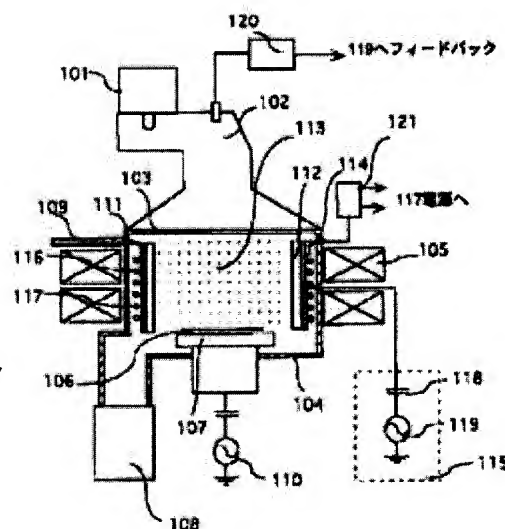
Priority country : JP
JP

(54) PLASMA TREATING METHOD AND APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the etching with keeping the conventional selectivity even when the PFC, HFC gases are forbidden by producing a required amt. of active species for etching in a region to contact a plasma.

SOLUTION: An Si oxide film is etched on a sample 106 by introducing an F-contg. gas in a reactor chamber 104 held at a low gas pressure, electrically discharging the gas with an input r-f power to generate a plasma 113, applying a d-c or high frequency voltage to a solid 112 contg. C grounded to a region to contact the plasma 113 to discharge desired amt. of C and converting F radicals in the plasma 113 into fluorocarbon radicals CF, CF₂, CF₃, thereby etching the sample 106. A gas contg. F but no C may be fed in the chamber 104 to react this gas with solid C, thereby selectively etching the Si oxide film etc., without using PFC or HFC.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-242130

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	A
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	U
	16/50		16/50
C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00	A
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	

審査請求 未請求 請求項の数50 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-102943	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 4月21日	(72) 発明者	森 政士 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-106802	(72) 発明者	田地 新一 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
(32) 優先日	平8(1996) 4月26日	(72) 発明者	横川 賢悦 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小川 勝男
(31) 優先権主張番号	特願平8-347139		
(32) 優先日	平8(1996) 12月26日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理方法及び装置

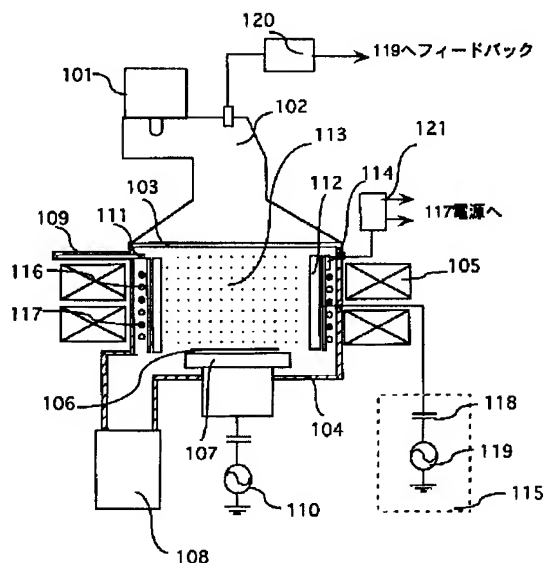
(57) 【要約】

【課題】 シリコン酸化膜やシリコン窒化膜のエッチングガスである、PFC（パーフルオロカーボン）、HFC（ハイドロフルオロカーボン）は環境規制により、今後使用が制限もしくは入手が困難なことが予想される。

【解決手段】 エッチングの原料ガスとして、フッ素を構成元素とするガスを導入し、プラズマ処理するその領域で、固体の状態の炭素112にフッ素を含むガスのプラズマを反応させ、 CF_4 や CF_2 、 CF_3 、 C_2F_4 などの分子状の化学種を生成し、この化学種でエッチングする。

【効果】 プロセスウインドウを広く保ちながら、大きなエッチング速度、高選択性を得ることができる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】処理室内にガスを導入する工程と、前記処理室内に設けられた所定の材料からなる固体の物質に電圧を印加する工程と、前記ガスをプラズマ化し、前記ガスと前記固体の物質とを反応させる工程と、前記プラズマにより前記処理室内に載置された被加工物を処理する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項2】前記被加工物と前記材料とは、共通の原子が含まれていることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項3】前記被加工物にはマスクが形成されており、前記マスクと前記材料とは共通の原子が含まれていることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項4】前記材料は、炭素、Si、ポリシリコン、 Si_3N_4 、W、Al、Cu、Pt、 SiO_2 、TiNの何れかを含む材料であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項5】前記炭素を含む材料は、グラファイト、有機樹脂、SiCN、ダイヤモンド、 Al_4C_3 、炭化ホウ素の何れかであることを特徴とする請求項4記載のプラズマ処理方法。

【請求項6】前記電圧は直流電圧であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項7】前記電圧はパルス状の電圧であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項8】前記電圧の周波数は100kHz以上100MHz以下であることを特徴とする請求項7記載のプラズマ処理方法。

【請求項9】前記電圧は交流電圧であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項10】前記電圧の周波数は100kHz以上100MHz以下であることを特徴とする請求項9記載のプラズマ処理方法。

【請求項11】前記被加工物の所望の領域にはマスクが形成されており、前記被加工物の前記マスクが形成されていない領域の表面積と前記マスクの表面積のうちいずれか小さい方の面積よりも、前記固体の物質の前記プラズマと接触する部分の表面積が大きいことを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項12】前記ガスと前記固体の物質との反応は、前記固体の物質により前記プラズマの所定の活性種を消費させる反応であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項13】処理室内にガスを導入する工程と、前記処理室内に設けられ、互いに絶縁された2個以上のブロックからなる固体の物質の少なくとも1個に電力を投入する工程と、前記ガスをプラズマ化し、前記ガスと前記材料とを反応

させる工程と、

前記プラズマにより前記処理室内に設けられた被加工物を処理する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項14】前記ブロック毎に異なる前記電力が投入されることを特徴とする請求項13記載のプラズマ処理方法。

【請求項15】前記2個以上のブロックは、同一の材料であることを特徴とする請求項13記載のプラズマ処理方法。

【請求項16】前記ブロックの1つには第1の電圧が印加され、他のブロックは接地電位にされていることを特徴とする請求項13記載のプラズマ処理方法。

【請求項17】少なくとも2個の前記ブロックそれぞれに、異なる位相の高周波電圧を印加することを特徴とする請求項13記載のプラズマ処理方法。

【請求項18】処理室内にガスを導入する工程と、前記処理室内に設けられた所定の材料からなる固体の物質に、直流成分が0V以下の電圧を印加する工程と、前記ガスをプラズマ化し、前記ガスと前記固体の物質とを反応させる工程と、前記プラズマにより前記処理室内に載置された被加工物を処理する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項19】前記電圧は、直流成分が-20V以下であることを特徴とする請求項18記載のプラズマ処理方法。

【請求項20】前記電圧は、直流成分が-50V以上であることを特徴とする請求項18記載のプラズマ処理方法。

【請求項21】処理室内にガスを導入する工程と、前記ガスをプラズマ化し、前記ガスと、前記処理室内に設けられ、温度制御手段により温度が制御された所定の材料からなる固体の物質とを反応させる工程と、前記プラズマにより前記処理室内に載置された被加工物を処理する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項22】前記固体の物質は前記温度制御手段により-60℃以上250℃以下の温度にされていることを特徴とする請求項21記載のプラズマ処理方法。

【請求項23】前記温度は-10℃以上であることを特徴とする請求項22記載のプラズマ処理方法。

【請求項24】前記温度は0℃以上であることを特徴とする請求項22記載のプラズマ処理方法。

【請求項25】前記温度はヒーター及び冷却管により調整されていることを特徴とする請求項21記載のプラズマ処理方法。

【請求項26】前記固体の物質には所定の電圧が印加されていることを特徴とする請求項21記載のプラズマ処理方法。

【請求項27】処理室内にガスを導入する工程と、前記ガスをプラズマ化し、前記処理室内に設けられた所定の材料からなる固体の物質に電圧を印加して、前記ガスと前記固体の物質とを反応させる工程と、前記固体の物質の増減を検知し、前記増減を基に前記電圧を制御して、前記プラズマにより前記処理室内に載置された被加工物を処理する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項28】処理室内にガスを導入する工程と、前記ガスをプラズマ化し、前記処理室内に設けられた所定の材料からなる固体の物質に電圧を印加して、前記ガスと前記固体の物質とを反応させる工程と、前記プラズマ中の所定の活性種の量を検知して、前記検知した活性種の量を基に前記電圧を制御して、前記プラズマにより前記処理室内に載置された被加工物を処理する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項29】処理室内にガスを導入する工程と、前記ガスをプラズマ化し、前記処理室内に設けられた所定の材料からなる固体の物質に電圧を印加して、前記ガスと前記固体の物質とを反応させる工程と、前記処理室内に載置された被加工物を前記プラズマにより処理する時間を検知して、前記時間に基づいて前記電圧を制御する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項30】シリコン窒化膜とシリコン酸化膜が形成された基体を反応室内に載置する工程と、前記反応室内に、フッ素を含んだガスを導入する工程と、

前記ガスをプラズマ化し、前記反応室内に設けられた炭素を含む固体の物質に電力を投入し前記ガスと反応させ、所定の活性種を生成する工程と、前記活性種により前記シリコン酸化膜を前記シリコン窒化膜に対して選択的にエッチングする工程とを有することを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項31】前記活性種は CF_2 のラジカルであることを特徴とする請求項30記載のプラズマ処理方法。

【請求項32】第1の膜と第2の膜が積層して形成された基体を反応室内に載置する工程と、前記反応室内にガスを導入する工程と、前記ガスをプラズマ化して前記第2の膜をエッチングする工程と、前記反応室内に設けられ、前記第1の膜と共通の原子を含んだ固体の物質に電力を投入し前記ガスと反応させる工程と、前記プラズマにより前記第1の膜をエッチングする工程とを有することを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項33】処理室内に被処理物を設置する工程と、前記処理室内に炭素を構成元素としないガスを導入する工程と、

前記ガスをプラズマ化させる工程と、前記プラズマ化したガスと、前記処理室内の炭素とを反応させて化学種を形成する工程と、前記化学種により前記被処理物をプラズマ処理する工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項34】基体上にシリコン酸化膜またはシリコン窒化膜を形成する工程と、

前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜上に所定のパターンを有するレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜が形成された前記基体を、処理室内の台に設置する工程と、

前記処理室内にフッ素を構成元素とし炭素を構成元素としない化合物ガスを導入する工程と、

前記化合物ガスをプラズマ化する工程と、

前記プラズマ化した化合物ガスを、前記処理室内に準備した炭素と反応させて、エッチングに寄与する化学種を形成する工程と、

前記化学種により、前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜をエッチングする工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項35】前記炭素は固体状の炭素であることを特徴とする請求項34記載のプラズマ処理方法。

【請求項36】前記固体状の炭素は温度が制御されることを特徴とする請求項35記載のプラズマ処理方法。

【請求項37】前記温度は -60°C から $+250^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度制御されることを特徴とする請求項36記載のプラズマ処理方法。

【請求項38】前記温度は 0°C から $+250^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度制御されることを特徴とする請求項36記載のプラズマ処理方法。

【請求項39】前記固体状の炭素は、電力が投入されることを特徴とする請求項35記載のプラズマ処理方法。

【請求項40】前記電力を制御して所望の前記固体状の炭素のエッチング速度を得ることを特徴とする請求項39記載のプラズマ処理方法。

【請求項41】前記固体状の炭素は複数個有り、複数個それぞれの炭素に所定の電力が投入されていることを特徴とする請求項39記載のプラズマ処理方法。

【請求項42】前記プラズマはUHF帯の高周波と磁場との相乗作用により形成されることを特徴とする請求項34記載のプラズマ処理方法。

【請求項43】前記フッ素を含有し炭素を含まないガスは、 SF_6 、 ClF_3 、 F_2 、 HF 、 XeF_2 、 PF_3 、 BF_3 、 NF_3 、 SiF_4 、 ClF 、 BrF 、 BrF_3 、 BrF_5 、 IF_5 の何れかを含有することを特徴とする請求項34記載のプラズマ処理方法。

【請求項44】基体上にシリコン酸化膜またはシリコン窒化膜を形成する工程と、前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜上に所定のパターンを有するレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜が形成された前記基体を、処理室内に設置する工程と、
前記処理室内にフッ素を構成元素とし炭素を構成元素としないガスを導入する工程と、
前記処理室内に設置した固体状の炭素に高周波電力を投入することにより前記ガスをプラズマ化する工程と、
前記プラズマ化したガスと前記炭素とを反応させて、エッチングに寄与する化学種を形成する工程と、
前記プラズマ中のイオンを加速するための電力を前記基体に投入する工程と、
前記化学種により、前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜をエッチングする工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項45】基体上にシリコン酸化膜またはシリコン窒化膜を形成する工程と、
前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜上に所定のパターンを有するレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜が形成された前記基体を、処理室内の台に設置する工程と、
前記処理室内に酸素を含むガスと、フッ素を構成元素とし炭素を構成元素としない化合物ガスを導入する工程と、
前記化合物ガスをプラズマ化する工程と、
前記プラズマ化した化合物ガスを、前記処理室内に準備した炭素と反応させて、エッチングに寄与する化学種を形成する工程と、
前記化学種により、前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜をエッチングする工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項46】基体上にシリコン酸化膜またはシリコン窒化膜を形成する工程と、
前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜上に所定のパターンを有するレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜が形成された前記基体を、処理室内の台に設置する工程と、
前記処理室内にフッ素を含むガスと、かつ前記処理室内に導入するガスの全流量の1%以下の流量の炭素を含むガスを導入する工程と、
前記ガスをプラズマ化する工程と、
前記プラズマ化したガスを、前記処理室内に準備した炭素と反応させて、エッチングに寄与する化学種を形成する工程と、
前記化学種により、前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜をエッチングする工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項47】前記炭素を含むガスの流量は、前記全流量の0.4%以上0.8%以下であることを特徴とする請求項46記載のプラズマ処理方法。

【請求項48】シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜が形成された基体を、処理室内の台に設置する工程と、

前記処理室内に、不活性ガスと、フッ素を含むガスと、前記フッ素を含むガスより少量の炭素を含むガスを導入する工程と、

前記ガスをプラズマ化する工程と、
前記プラズマ化したガスを、前記処理室内に準備した炭素と反応させてエッチングに必要な化学種を形成し、前記シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜をエッチングする工程とを有することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項49】被加工物を収容する容器と、
前記被加工物を載置する台と、
前記被加工物を加工するためのガスを導入するガス導入口と、
前記ガスをプラズマ化させる手段と、
前記ガスを排気する排気口と、
前記容器内設置され、所定の電力が投入される固体の物質とを有することを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項50】被加工物を収容する容器と、
前記被加工物を載置する台と、
前記被加工物を加工するためのガスを導入するガス導入口と、
前記ガスをプラズマ化させる手段と、
前記ガスを排気する排気口と、
前記容器内設置された固体の物質と、
前記固体の物質の温度を調整する機構とを有することを特徴とするプラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラズマ処理に関する方法及びプラズマ処理する装置に関し、特に、気相中の原料ガスをプラズマ化し、活性化した粒子の物理または化学反応により半導体材料の表面を処理する、ドライエッチング工程に用いられるプラズマ処理に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の半導体素子の微細化に伴って、配線層の多層化と、素子構造の立体化が進行している。それに伴い配線や素子間の電気的絶縁を保つために使用される絶縁膜の加工は、益々重要になっていくと考えられる。この絶縁膜であるシリコン酸化膜のエッチングには、従来より CF_4 、 C_2F_6 などのパーフルオロカーボンガス（PFC）や CH_2F_2 、 CHF_3 等のハイドロフルオロカーボンガス（HFC）が使用されてきた。これは、シリコン酸化膜のSi-O結合を切り離し、揮発性の化合物を生成するためには、炭素を含むガスが必須であるためである。

【0003】しかしながら、近年、地球規模での環境問題がクローズアップされてきているが、上記のPFC、HFCは、赤外線を吸収しやすく、大気中での寿命も3000年以上と長いと、地球温暖化への影響が非常に大きく、今後それらの使用が制限、もしくは入手が困難になることが予想されてきている。

【0004】また、PFCやHFCガスプラズマ中では、FやCF₁、CF₂、CF₃等のフロロカーボンラジカルとイオンが存在している。シリコン酸化膜のエッチングは、これらの活性種（ラジカル）がシリコン酸化膜の反応表面に付着し、そこへ入射するイオンのエネルギーによる疑似高温状態下での化学反応により揮発物が生成されるというメカニズムで進行する。したがって、良好なエッチング特性を得るためには、試料に入射する活性種の制御と試料に入射するイオンのエネルギーと密度を制御する必要がある。このプラズマ中のイオンの密度と活性種の制御はこれらのエッチング装置のプラズマ生成機構によって制御を行っていた。

【0005】また、反応容器内で活性種を生成する方法として、例えば特開平7-74147号には、反応容器内を炭素系材料で構成し、この炭素成分をプラズマ中に供給してエッチングすることが記載されている。

【0006】なお、特開平4-363021号には、反応容器をセラミックス製として試料への活性種によるエッチング作用の減退を防止すること、及び反応容器の外周にヒーターを設けてセラミックス製の反応容器に対するプラズマによる熱衝撃を軽減することが記載されている。

【0007】一方、PFC、HFCのガスプラズマを使用した場合、試料処理の進行に伴ってフロロカーボン系またはカーボン系のポリマーが反応室内壁への付着する。この付着物を除去する方法として特開平5-62936号に記載されている通り、反応室の外壁に対して絶縁され、かつ複数に分割された電極を反応室内面に設置し、プラズマ生成用電極の間に順次高周波電圧を印加しプラズマクリーニングする方法が知られている。また、特開平1-231320号、特開平1-231321号、特開平1-231322号には、反応室の外壁に対して絶縁された電極に電圧を印加して、プラズマクリーニングする方法が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来例のようなプラズマクリーニングを施したとしても、クリーニング前には反応室内壁に付着物が存在する。プラズマ中のフッ素は反応室内壁の付着層と反応するため、プラズマ中のフッ素密度が次第に減少し、プラズマ中の炭素の比率が増加する。すなわち、反応室内壁への付着が進行するとラジカル組成が変化するため、エッチング特性が変化するという経時変化が引き起こされ、大きな問題となっていた。

【0009】一方、エッチング装置は、プラズマ生成機構によって、容量結合型、ECR（電子サイクロトロン共鳴）型、ICP（誘導結合）型、表面波励起型等に分類できる。容量結合型の装置では、下部電極に試料を設置し2系統の電圧印加機構により上部電極と下部電極に異なる周波数及び電圧を印加することで、プラズマ生成

制御と試料入射エネルギー制御を試みているが、その構造上これらを独立に制御することは出来ない。この装置における活性種制御は、電極に使用している炭素もしくは、シリコンで行なっていると考えられているが、これに関しては制御パラメータがない。従って、上下の2つの電源による制御で、イオン密度、試料入射するイオンのエネルギー制御、活性種の制御の3つの制御を行わなければならない、良好なエッチング特性が得られる各種パラメータの範囲（プロセスウィンドウと定義する。）が狭く、安定なエッチング条件を得ることが困難であるという問題があった。ここで、上記のエッチング特性を決めるパラメータとしては、例えば、プラズマ発生機構では、電極板間に投入する高周波の電力やμ波電力、ガス流量やガス圧力やガス組成がある。また、入射イオンエネルギー制御では、印加電圧の波形や周波数及び電力等がある。

【0010】一方、容量結合型以外のプラズマ生成方式では、プラズマ生成制御と試料に入射するイオンのエネルギー制御との独立制御は可能であったが、活性種を制御する機構としてはプラズマ生成制御に依存されており、これもプロセスウィンドウが狭いといった問題があった。具体的には、ECR等高密度プラズマエッチング装置でSAC（Self Align Contact）のシリコン酸化膜加工をおこなった場合、孔底でのエッチング停止とシリコン窒化膜削れが発生するというトレードオフが問題となっている。さらに、高密度プラズマを用いて、選択性が高いエッチングを行うと、孔径が小さくなるほどエッチング速度が低下するマイクロローディング現象や、逆マイクロローディング現象が発生しており、問題となっている。また、これらの装置でTiNとAl等積層膜のメタル加工を行った場合、TiNとAl等の異種材料間の境目に局所異常サイドエッチング形状（ノッチング）ができるといった問題も生じている。

【0011】また、特開平7-74147号の記載の方法では、適切な活性種の量を制御できず、所望のエッチングをすることは困難である。なお、特開平4-363021号記載の方法では、反応容器内で活性種を生成することはできないといった問題がある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題は、プラズマが接触する領域内に、エッチングに必要な量の活性種を生成させることによって達成される。

【0013】以下、具体的に示す。試料上のシリコン酸化膜及びシリコン窒化膜のエッチングにおいては、例えばフッ素を含むガスを反応室に導入して、0.3Pa-200Paのような低ガス圧力の状態に保持し、μ波やRF波の入力電力によってこのガスを放電させ、プラズマを生成する。そして、プラズマと接触する領域に設置した炭素を含む固体に、直流もしくは高周波電圧を印加

して、所望の量の炭素を放出させ、プラズマ中のフッ素ラジカルを CF 、 CF_2 、 CF_3 、 C_2F_4 などのフロロカーボンラジカルに変換生成し、試料のエッチングを行う。

【0014】また、反応室に導入するガスとして、フッ素を含み炭素を含まないガスを導入して、反応室内でフッ素含有ガスと固体炭素を反応させると、 PFC 、 HFC を使用せずにシリコン酸化膜やシリコン窒化膜等を選択的にエッチングできる。即ち、炭素を含まないフッ素ガスによるプラズマを生成し、新たに反応室内に設置した固体状の炭素にフッ素原子イオンを反応させると CF_4 、 CF_2 、 CF_3 、 C_2F_4 の炭素とフッ素の化合物が生成できる。これらの化合物である活性種分子は、従来 PFC ガスの解離から直接生成することができ、この生成された活性種分子によって、シリコン酸化膜のエッチングを行うことができた。本発明の特徴は、シリコン酸化膜及びシリコン窒化膜のエッチングにおいて、 PFC 、 HFC ガスからエッチングに必要な活性種を直接供給するのでなくプラズマ処理室において固体との反応によって変換生成することである。この方法により、 PFC 、 HFC ガスが規制され使用禁止になった場合でも、エッチングに必要な活性種を生成し、従来の選択性を保ちつつエッチングを行うことが可能となった。

【0015】一方、 SAC 加工時の選択比向上およびプロセスマージンの向上の課題については、シリコン酸化膜のエッチャントである CF_2 へ単一化することで達成することが出来る。これに対して、活性種制御材料を炭素とし、これをプラズマ境界面に配置することで、プラズマ中のフッ素を $1/2$ に低減し、活性種制御材料にアルミニウムを用いた場合に比べて、 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 をそれぞれ5、10、2倍に増加させることができるという現象を発見した。図2にその結果を示す。図2は活性種制御材料に Al 、 SiO_2 、 C を使用した場合の CF_4 プラズマ中のフッ素と CF_2 を測定した結果である。この結果は、活性種制御材料としてアルミニウムを使用するとフッ素との反応がないためフッ素密度は大きい、炭素にするとフッ素密度はアルミに比べて半減していることを示している。このことは、活性種制御材料の炭素とプラズマ中のフッ素が反応し、 CF_2 が増加するといった変換反応がおこることが考えられる。この時、 CF_1 、 CF_2 も増加していることが確認された。また、活性種制御材料が SiO_2 では、プラズマ中のフッ素同様、 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 も減少し、 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 と活性種制御材の SiO_2 とが化学反応していることを示している。このように、プラズマ中の活性種と化学反応をおこし、生成物が揮発するような活性種制御材料をプラズマ領域に設置することで、プラズマ中の活性種組成を変化させることが可能となる。また、活性種材料にシリコン、炭化シリコンを使用しても、 SiF_2 等の揮発物を生成する化学反応が起こり、プラズマ

中のフッ素を低減することができた。

【0016】さらに、活性種制御材料に電圧印加機構を設置し、試料処理と平行して電圧を印加することで上記の活性種の単一化は促進することが確認された。図3は、 CF_4 ガスプラズマ中で、炭素の活性種制御材料に負の直流電圧を印加した時の CF_1 、 CF_2 、 CF_3 のラジカル密度を測定した結果である。印加電圧が大きくなるに従い、 CF_3 が減少し、 CF_2 が増加することが新たに見出された。この現象は活性種制御材料上でのイオンアシスト反応に起因する。この効果を利用し、プラズマ中のフッ素を CF_2 変換し、活性種を単一化したプラズマを使用することで、シリコン酸化膜上では反応生成物が揮発してエッチングが進行するが、シリコン窒化膜上では残留物のためエッチングが停止するという選択性エッチングが可能となり、選択比低下による窒化膜の肩削れの問題を解決することが出来る。また、従来の炭素とフッ素のバランスによるエッチング機構に対して、炭素よりエッチング側面への付着係数の低い CF_2 を使用するため、マイクロローディング、逆マイクロローディング現象を抑えることが可能であることが確認できた。

【0017】また、エッチング速度の大きく異なる試料のエッチングを行う場合、活性種制御材料に、被エッチング材料と同じ元素もしくは被エッチング材料と同じ元素を少なくとも一種類含む化合物を使用し、エッチングする材料によって活性種制御材料に印加する電圧を時間的もしくはモニターしながら制御し、活性種制御材料である種のラジカルを消費・放出させることで、異種材料間に発生するといった局所異常形状を抑えることが出来る。

【0018】さらに、メタルエッチングの異種材料間の局所形状異常の課題は、エッチャントの変動を少なくすることで解決する事ができる。即ち、活性種制御材料を被エッチング材料とし、エッチング時間若しくは、活性種モニター結果により活性種密度の制御を行うことで解決することができた。

【0019】一方、プラズマが接する面への堆積物を除去することでエッチング特性の経時変化を抑制することが可能となった。即ち、活性種制御材料をプラズマを囲む様に配置し外部から電圧を印加しながら試料を処理することにより、プラズマ接触面に付着する堆積物を自動的に除去することができた。なお、試料処理中に電圧の印加を行うことでスルーットを向上する効果も得られた。ここで、 C_4F_8 1.5mTorr、 μ 波パワー200Wとし、 C_4F_8 プラズマに接する面に設置したアルミ板に任意の電圧を印加した場合の、堆積層の厚さを段差計で測定した結果を図5に示す。堆積物はプラズマ密度に依存するが、適度な電圧をプラズマ境界面に印加することで堆積膜が付着しないためエッチング特性の経時変化を抑えることが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】

(実施例1) 図1は本発明を搭載したエッチング装置を横から見た構成図で、磁場と電磁波の相互作用を利用したプラズマ発生機構の一方法であるECRプラズマを用いたものである。反応室104は、マイクロ波導入窓103と真空排気装置108とガス導入管109から成り、その内部には試料106を設置するための試料台107を備えている。プラズマ発生機構は、マイクロ波発振器101と導波管102と電磁石105から成る。そして、試料台107には、試料106に入射するイオンを加速するためのRF電源110が接続されている。このRF電源110からは、数百kHzから数十MHzの周波数をもつラジオ波が発振される。そのラジオ波によって加速されたイオンが、試料106に入射することでエッチング反応が促進される。

【0021】ガスは、ガス導入管109より反応室104に導入され、プラズマ113が生成される。特に、酸化膜エッチングを行なう場合は、フッ素系ガスプラズマが使用されるが、このプラズマ中には、解離によって生じるフッ素や CF_1 、 CF_2 、 CF_3 などの活性種が存在している。ここで、プラズマ中でフッ素が過剰な場合、例えば、SAC加工においては、窒化膜、酸化膜ともにエッチングされるために、選択性エッチングを行なうことが困難になる。したがって、SAC加工の選択性エッチングを行なうためには、プラズマ中のフッ素を低減することが必要条件である。本装置は、新たに活性種を制御するような材料を含む活性種制御材料112を有する。活性種制御材料112は、ヒータ116、冷却管117、温度制御回路121により温度制御されている。温度は温度モニタ114でモニタリングされる。なお、温度制御については、実施例5で説明する。また、この装置は、フィードバック回路を設けた発光分光器でプラズマ状態をモニタリングできるようにされている。

【0022】そして、活性種制御材料112に電圧を印加することで、上記の変換反応をさらに促進することができることが新たに確認された。活性種制御材料112に電圧を印加する手段としては、活性種制御材料112と反応室104との間に絶縁体111を設置し、ブロッキングコンデンサ117及び交流電源119からなる電圧印加回路115を設けた。ここでブロッキングコンデンサはプラズマからの直流電流をブロックする役割をし、ブロッキングコンデンサによりVdcが発生し効果的にイオンの加速が行うことが可能となる。電圧印加回路115は、交流電源119、パルス電源、活性種制御材料の材料が導体ならば、直流電源でもよい。絶縁体111には、400℃程度の温度に耐えうるアルミナ、窒化シリコンを使用するのが好ましい。電圧印加しない場合は、絶縁体111を設置する必要がないことはいうまでもない。

【0023】また、活性種制御材料112として、石

英、窒化シリコンなどの絶縁物を使用する場合には、図18に示すように、活性種制御材料112と絶縁体111との間に導電板401を挿入し、その導電板401に電圧印加回路115を接続したほうが電圧導入効率がよい。

【0024】図3は、 CF_4 ガスプラズマ中で、炭素の活性種制御材料112に負の直流電圧を印加した時の CF_1 、 CF_2 、 CF_3 のラジカル密度を測定した結果である。印加電圧が大きくなるに従い、 CF_3 が減少し、 CF_2 が増加することが新たに見出された。これは、活性種制御材料にフッ素系炭素の付着層が形成されている状態に、イオンが入射し、そのエネルギーにより局所的な擬似高温状態が作られ化学反応が促進されるというイオンアシスト反応がおこることに起因する。

【0025】一般に、高温状態下での化学反応生成物は、結合する原子の数が少ない常温では不安定な分子が生成されやすいことが知られている。例えば、シリコン基板上に吸着された塩素原子は、基板温度が600℃で下地のSiと化学反応によりSiCl₂を生成するが、900℃ではSiClを生成することが知られている。したがって、今回の実験で得られるイオンエネルギー下では、 CF_2 が安定に生成されやすいということが推測される。すなわち、フッ素系炭素ガスプラズマ中で活性種制御材料112として炭素を使用し電圧印加によるイオンアシスト反応を利用すれば、プラズマ中のFや CF_3 を CF_2 へと変換することができ、プラズマ中の活性種を制御することが可能であることを示している。

【0026】また、使用するプラズマの密度によって、活性種制御材料に印加できる高周波電圧の周波数の下限が決まる。エッチングに使用されるプラズマ密度は、 $10^{11} \sim 10^{12}$ 個/cm³程度であり、その時の飽和イオン電流密度 I_0 は、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ A/cm²程度である。一般に、プラズマ中の電極に高周波を印加する場合、およそ $I_0/(CV)$ 以上の周波数が必要となる。この関係式は、定性的には電圧印加機構によって降下した電極の電圧変化が、それを打ち消すように流入するイオンの量の変化より早く変化することが必要であるということから導かれる。ここで、Cは単位面積あたりの静電容量でおよそ 10^{-11} ファラッド程度、Vは印加される電圧で、およそ10²ボルト程度である。したがって、エッチングに使用される上記のプラズマにおいては、印加可能な高周波の周波数は、100kHz以上は必要である。上限値については、イオンが電圧変化に追従できて、イオンアシスト反応の効果がある周波数は、100MHz程度であった。この時、電圧印加回路115として、パルス電源及び直流電源を使用すると、活性種制御材料に入射するイオンエネルギーの単色化ができ、変換反応経路の単一化が可能となるため、イオンアシスト反応による活性種の選択的な生成がより効率良く行える。使用する活性種制御材料の材料が絶縁体だとバ

ルス電圧でしか上記効果は出せないが、導体だと直流電圧を印加する方が、装置的成本のから見ても好ましい。また、この時使用するパルスの周波数は、電圧印加する系の静電容量によって変化するが、一般的な数十nF程度の容量の系だと、100kHz以上は必要であった。

【0027】本発明は、フロロカーボンガスプラズマだけでなく、カーボン系のガスを使用する場合や、有機系レジストをマスクとして使用する場合においても、活性種制御材料112上の付着物に、イオンアシスト反応を引き起こしエッチングに有効な活性種に変換、除去することが可能である。

【0028】(実施例2) PFC、HFCガスをいわずにシリコン酸化膜エッチングを行う実施例を以下に記す。図1で示すようなECR型のマイクロ波放電プラズマの本実施例では、ウエーハに対向する電極は設置されない。したがって、ウエーハに対向する電極をカーボンとすることができないため、原理的にはカーボンを含まないガスによるエッチングは困難である。

【0029】しかし、活性種制御材料112をSiCとした結果、導入ガスをArとSF₆を含み炭素を含まないガスとして、反応室104内に流した。このトータルのガス流量は20-300sccmに設定し、SF₆は1-10sccmで変化させた。なお、放電の圧力は0.1-5Paに設定した。この導入ガスをプラズマ化してSiCと反応させてエッチングに必要な活性種を生成させた。

【0030】ウエーハは、被エッチング膜としてシリコン酸化膜が形成されており、そのエッチングのマスクはホトレジストによって行なった。このホトレジストはリソグラフィによりに微細なパターンを形成したものを使用した。また酸化膜に下地層としてシリコンの窒化膜とシリコン膜を用いた。

【0031】SiC板のエッチング速度が50nm/minから600nm/minとなる条件では、酸化膜のエッチング速度が400nm/minから2000nm/minまで変化し、レジスト膜のエッチング速度は500nm/minから80nm/minまで変化した。すなわちSiC壁面電極のエッチング速度によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きくできる。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に变化した。シリコン窒化膜のエッチングを最も選択的にエッチングするためには、SiC壁面電極のエッチング速度を大きくする必要があった。すなわち、SiC250nm/minのエッチレートで、酸化膜のエッチレートが1000nm/min、シリコン窒化膜のエッチレートが70nm/minとなり、対シリコン窒化膜の選択比が14.2となった。

【0032】この状態で壁面の電極とウエーハ電極の温度の効果を-60℃から250℃まで変化させて、その

エッチングに対する効果を調べた。その結果、ウエーハ電極の温度は、なるべく高く設定する方がシリコン酸化膜をシリコン窒化膜に対して選択的にエッチングできることが分かった。特に好ましい温度は0℃以上であった。SiC温度200℃で対シリコン窒化膜の選択比は5であった。壁面の電極については、温度が低いと物質の堆積が起きやすいが、上部の電極と同様に、電極表面のエッチング速度を決定する因子の一つであった。したがって温度を極力一定に保持する必要がある。加えて、温度は高い場合ほどエッチングの速度が高く、温度を低く設定すると活性種の変換反応の効率が低下する。したがって上記温度範囲で所定のエッチング速度の設定して使用できた。すなわち本実施例から、炭素を含まないガスのプラズマを使用した場合に、プラズマに接触する固体表面に炭素を含有させこの固体のエッチング反応を生成せしめ、その固体の温度を特に0℃以上にすることによって、シリコン酸化膜を高エッチング速度でエッチングできることが明らかにでき、本発明の有効性が確認できた。

【0033】炭素を含有しないガスの一例として、ここではArとSF₆の混合ガスをいいたが、他の不活性ガスNe、Kr、Xeでも良く、フッ素を含むガスでは、SF₆は地球温暖化係数が高くまたライフタイムも長く、好ましいものではないが、極めて少量の消費量ですむという利点がある。SF₆以外では、F₂、HF、XeF₂、PF₃、BF₃、NF₃、SiF₄、ハロゲン化物の塩化フッ素ClF、ClF₃、臭化フッ素BrF、BrF₃、BrF₅、ヨウ化フッ素IF₅で効果がある。

【0034】SiCのほかには、パイロリティックグラファイト板や有機樹脂膜、SiCN、ダイヤモンド板、Al₄C₃、炭化ホウ素等の炭素含有材料であればよいことが分かった。また、これらの炭化物を他の材料表面に形成した構造でも同様に、エッチングに必要な活性種を形成することができた。

【0035】(実施例3) 活性種制御材料に被処理材料と同じ材料を使用する場合の実施例について説明する。このような材料を使用することにより、特に試料が異種材料で形成される積層構造物を、同一プラズマ中でエッチングする場合に発生する異常形状を改善するのに効果的である。例えば、図4(a)は、塩素プラズマ中でメタルの配線加工時に用いられるSiO₂305上に形成された、レジスト301、TiN304、Al303、TiN304の積層構造を、従来のECRプラズマエッチング装置でエッチング処理を行なった場合でのエッチング形状である。このように従来装置では、TiN304と境界をなすAl部分(ノッチング部分)302が異常に削れてしまう。

【0036】この時のプラズマ中の塩素濃度の変化を示したものが図4(b)である。このグラフは、ノッチング部分の塩素濃度307が、TiNエッチング時の塩素

密度306が大きい状態から急激に減少し、その後A1エッチング時の安定な塩素濃度308の状態に変化することを示している。このことは、ノッチング部分302でプラズマ中の塩素密度が過剰であるため、異常形状が発生することを示している。

【0037】そこで、このエッチングを行う場合に活性種制御材料112としてA1を使用すると、TiN304エッチング時に壁面のA1で塩素を消費させた塩素ラジカル密度309（図4（b））の状態にすることが出来るため、エッチング層がA1に変化しても塩素ラジカルの急激な変動を抑えることが出来る。これを図21に示す。すなわち、異種材料間で活性種の消費量が異なる層に移行する場合、過剰の活性種が滞在することが原因と考えられる。したがって、試料のエッチングにおける活性種消費が少ない層をエッチングする場合、活性種制御材料に電圧を印加しエッチャントを活性種制御材料で消費することで、試料に入射する活性種の量を一定化することが可能となり、エッチャントの変動化を減少させることができた。

【0038】また、活性種制御材料にマスク材料と同じ材料を使用することで、エッチングされたマスク材料から発生するプラズマ中の酸素、炭素の量の変化を小さくすることができるため、時間的にも安定な側壁保護膜を形成でき、アンダーカット部分310（図4（a））がないエッチング形状を得ることができる。

【0039】本発明は、その他の積層構造にも適用可能であり、具体的には、レジストーポリシリコン積層構造、 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 構造、 Al-W-Al 構造、 TiN-AlCu-TiN-Ti 構造、 TiN-Cu-TiN 構造、 SiO_2 マスクーPt構造、ポリシリコンー SiO_2 構造などがあり、その場合には、活性種制御材料として、ポリシリコン、 Si_3N_4 、W、Al、Cu、Pt、 SiO_2 を使用すればいいことが確認された。また、活性種制御材料として、被試材料と同じ材料を含むものを使用すると本発明の効果は確実だが、エッチャントとの反応速度が被処理材料と同様な速度で進行するような別の材料を適用しても効果はある。

【0040】このとき、異種材料間でのエッチャントの変動率は、エッチング表面と活性種制御材料との面積比程度である。エッチングを行う場合の処理試料の表面はマスク部分と被処理材料部分から成るが、活性種制御材料のプラズマ境界部分の面積を、このうちの小さい部分の面積よりも大きくすることで、活性種の変化率を抑えることが可能であった。

【0041】（実施例4）活性種制御材料に電圧を印加する方法及び機構の実施例について説明する。活性種制御材料に高周波を印加する場合、その面積が、プラズマ電位を決定している部分の面積と同程度になると、図6に示すようにプラズマ電位602が印加電圧601に追従して変動する現象が起きる。このプラズマ電位602

の追従現象が起きると、プラズマ活性種制御材料間のシース電圧は603のようになり、その直流成分である自己バイアス電圧604が印加されなくなるため試料106や活性種制御材料112へのイオン入射エネルギーの制御が出来なくなるため、これを回避する方法が必要である。この方法の方針としては、プラズマ電位を決定している部分の面積に対して、電圧印加する活性種制御材料の面積を小さくするか、印加する周波数を高くして1周期で流れ込むイオンの量を少なくするか、ブロッキングコンデンサー118の容量を大きくするといった方法が効果的である。本目的のためには、活性種制御材料112を複数の互いに絶縁されたブロックに分割する方法がよい。この方法で、電圧印加時のプラズマから入射するイオン電流の総量が少なくなるため、プラズマ電位の追従現象を回避するのに効果がある。

【0042】さらに、効果的な例を図8に示す。図8は、活性種制御材料を絶縁体111により互いに絶縁された3つのブロック802、803、804に分割し、リレー回路801を組み込んだ電圧印加回路の動作の略図である。このリレー回路801により電圧印加されているブロック部分とプラズマ電位を決定する（この場合は接地電位）部分との面積比をさらに小さくすることができる。この時、小面積の活性種制御材料を複数ならべる方法も同様な効果が得られる。

【0043】3分割された活性種制御材料に図7に示すようなタイミングで高周波電圧を印加する場合のリレー回路801の動作を、図8（a）の時刻1、図8（b）の時刻2を用いて説明する。まず、時刻1ではブロックa802が高周波電源119に接続され、他のブロックは接地されている。次に時刻2においては、ブロックb803が高周波電源119に接続され、他のブロックは接地された状態に移行することが示されている。同様に時刻3においてはブロックc804が高周波電源119に接続され、その他は接地された状態に移行する。このように複数ブロックに順次電圧を印加し、電圧印加されている以外のブロックは接地されるという方法でプラズマ電位の変動を効率的に防ぐことができる。なお、ここでは3つに分割したが、2つ以上であれば同様な効果が得られる。

【0044】しかしながら、図8の方法は付着物を除去するだけの効果を期待する分にはよいが、活性種制御の観点から考えると、面積が小さくなると制御効率も低下することが考えられる。そこで、図9（a）で示されるように、高周波電源119にかえて複位相高周波電源回路901を接続し、3つのブロックに分割したブロックa802、ブロックb803、ブロックc804にそれぞれ位相の異なる高周波を同時に印加（ブロックa802には初期位相0度の正弦波902、ブロックb803には初期位相120度の正弦波903、ブロックc804には初期位相240度の正弦波904）することで、

図9(b)に示すようなプラズマ電位602の時間的平坦化を行うことができる。また、同時に複数枚のブロックに電圧を印加できるため、活性種制御効率は図8の方法より向上し、付着物除去の効率の向上にもつながる。また、この方法を実施するためには互いに位相の異なる複数の高周波電源を用いてもよい。このような活性種制御材料への入射イオンのエネルギー制御を行うためには、分割したブロックに異なる周波数を印加しても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0045】(実施例5) 活性種制御材料に温度制御機構を設置する場合の実施例について図1を用いて説明する。本発明での活性種制御には、化学反応進行下の温度による安定生成物の違いを利用する方法と活性種制御材料のマクロ的な温度を制御する方法があり、両者とも効果がある。装置稼働中に活性種制御材料112の温度を、プラズマからの加熱によらず一定に保つことで、活性種制御材料112からの酸素、水、水素等の脱離物や化学反応生成効率を常時一定にすることができる。活性種制御材料の温度を一定に保つ手段の実施例には、加熱手段としてはヒータ116、冷却手段としては冷却管117、温度検知手段としては温度モニター114から構成され、温度モニター114の測定結果をもとにヒータ116や冷却管117の温度を調節する温度制御回路121から構成される。この場合、加熱手段には、赤外線ランプ等の手段、冷却手段には液体窒素や水、油を用いてもよい。

【0046】(実施例6) プラズマ中の活性種の量や、活性種制御材料112への堆積量を検知し、プラズマ状態や試料処理状態に応じて、活性種制御材料に印加する電圧及び周波数を制御する機構についての実施例について説明する。図中111は絶縁体、114は反応室を示す。まず、活性種制御材料の付着量や、スパッタ量を検知する手段を備えた実施例を図10に示す。スパッタ量検知手段としては、水晶振動子膜厚計プローブ1001の一部に、活性種制御材料を構成する物質1003を蒸着させ、その一部をブロッキングコンデンサー118を介して高周波電源119に接続し、活性種制御材料112と同じ電圧を印加できる構造にする。そして、装置稼働中に付着、もしくは削り取られる量を水晶の振動数の変化によりとらえ、フィードバック回路1002で振動数の変化に応じた量を電圧印加回路115に帰還させることで活性種制御材料112に印加する電圧、及び周波数を制御し適度な削れ量になるように調整することにより、活性種制御材料112の寿命をのばすことができ、刻々と変化していくプラズマの条件にも対応できる。

【0047】また、プラズマ中の活性種の量の変化を検知する手段として、図1の発光分光120を設置し、この検知結果の増減を基に活性種制御材料への印加電圧を制御する電気回路を設けることにより、プラズマ中の活性種をリアルタイムで常時一定の状態に保つことができ

る。

【0048】また、図17に、試料処理時間により印加する高周波の電圧及び周波数の制御機構を示す。時間制御を行うために時間制御用コンピューター1701に加え、制御用プログラムを用意し、そのプログラミングされたタイムシーケンスに基づいて、活性種制御材料112に印加する電圧や、周波数を時間的に変化させる。制御用コンピューター1701からの電圧値、周波数に対応するデジタル信号は、D/Aコンバータ1702によりそれらのアナログ電圧に変換され、電圧印加回路115に入力され、活性種制御材料112に印加する電圧、及び周波数を変化させる。この方法は、反応室に付加する機構が少なく、反応室外部で、任意の時間制御を行うことができる。すなわち、試料処理に伴うエッチング速度や被処理材料の膜厚が既知ならば、それに応じた処理時間に伴う電圧値、周波数値をプログラムにより自由に設定することができ、かつ比較的低コストで実現できるという利点がある。以上のような実施例を実現するためには、外部からの入力電圧等によって活性種制御材料112への印加する電圧値や周波数を変化させることができる機能を電圧印加機構115が備えていることが必要である。

【0049】(実施例7) 活性種制御材料に印加する直流成分(自己バイアス電圧)の電圧を、-20V以下とすることの実施例を説明する。まず、正の電荷を持つイオンを加速するためには、少なくとも負のバイアス、すなわち、0V以下の電圧を印加する必要がある。この時、イオンアシスト反応による化学反応領域は、入射するイオンのレンジにほぼ比例していると推測される。例えば、1000eV以下のエネルギーE(eV)を持つArイオンのレンジR()は、
$$R = 0.08 \times E$$

の関係があることが知られている。このとき、反応領域内に、反応に参加する分子が少なくとも一つは存在することが必要である。想定される活性種機構の材料のなかで、原子間距離が小さい石英のSi-O結合が1.62であるから、活性種変換を行なう場合には、イオンエネルギーは少なくとも20eVは必要である。したがって、活性種制御材料へ印加する電圧を-20V以下とすることで、活性種制御を効率よく進行させることができる。

【0050】(実施例8) 活性種制御材料に印加する直流成分(自己バイアス電圧)の電圧を-50V以上とすることの実施例を説明する。図5は、ECRプラズマ装置を用いて、C₄F₈ガスプラズマ中にAl試料を設置し、800kHzの交流電圧を印加した場合のAl表面の付着物の厚さを段差計により測定した結果である。この結果より、1.5mTorrでμ波電力200Wの条件だと、シース電圧の直流成分である自己バイアス電圧が-45Vで堆積物が付着せず、かつ下地のAlもエッ

チングされないような表面が得られることがわかる。この測定は、測定に用いたA1試料の表面粗さの誤差を考慮すると印加電圧を -50V 以上とすることで活性種制御材料がエッチングされないような条件が存在することが考えられる。また、このような電圧は、付着した活性種固有のスパッタしきい値電圧と、プラズマ中から活性種制御材料に入射する活性種の量とプラズマの密度によって変化するため、上記のスパッタ量検知手段を用いて調整することも考えられる。

【0051】したがって、印加電圧が 0V から -50V の間に、カーボン系の付着物だけをスパッタできる電圧が存在し、この電圧で、試料処理中に印加することで、活性種制御の効果と同時に、プラズマ境界面への堆積物を除去することができるため、酸素クリーニングの短縮化、省略でき、トータルスループットの向上へとつながる。この時、試料処理時間と活性種制御材料への電圧印加時間を異なるタイミングで行なうことも考えられる。また、上記の装置でクリーニングガス（酸素、アルゴン等）を導入することで、上記同じ手法でプラズマ境界面のクリーニングも可能である。

【0052】（実施例9）磁場を使用したUHF波プラズマエッチング装置でのシリコン酸化膜エッチングを例にして、本発明によるガスの有効な使用方法を図11を利用して説明する。本実施例では、炭素を含有しないガスとして ClF_3 を使用する。不活性ガスとして Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe を混合した。フッ素を含むガスでは、 SF_6 、 NF_3 は地球温暖化係数が高くまたライフタイムも長く、好ましいものではないが、極めて少量の消費量ですむという利点があるが、 ClF_3 も同様の効果があった。

【0053】本実施例では、UHF波放射アンテナ71をウエーハに対向する形態となっており、その材質はパイロリティックグラファイト板を使用した。上記パイロリティックグラファイト板は、 SiC のほかには有機樹脂膜、 SiCN 、ダイヤモンド板、 Al_4C_3 、炭化ホウ素等の炭素含有材料であればよいことが分かった。またこれらの炭化物を表面に形成した構造でも効果があつた。UHF波放射アンテナ71に外部にlow-path filterを設置しRF電源を設置すると、対向電極構造となり生成粒子が効率よく試料に入射し、活性種制御の効果を増加することが出来た。

【0054】トータルのガス流量は $50\text{--}500\text{sccm}$ に設定し、 SF_6 は $1\text{--}10\text{sccm}$ で変化させた。放電の圧力は $0.5\text{--}5\text{Pa}$ に設定した。UHF波は、プラズマ放電用UHF波電源74から同軸ケーブル79を伝わって、放射アンテナ71より投入され、プラズマを生成させる。下部のウエーハ電極107にはプラズマ中のイオンを加速するrf電力110を投入した。上部と下部の電極の間隔は $10\text{--}200\text{mm}$ に設定し、活性種制御材料112であるパイロリティックグラファイト

板に、rf電力119を印加できる機構を設けた。なお、図中の符号78はマグネットである。壁面の材料には、炭素を含有する物質として表面処理した SiC を用いた。この SiC に電力を投入すると該プラズマでこの SiC がエッチングされる。

【0055】ウエーハは、同様に被エッチング膜としてシリコン酸化膜が形成されており、そのエッチングのマスクはホトレジストによって行った。リソグラフィによりこのホトレジストに微細なパターンを形成したものを使用した。また酸化膜に下地層としてシリコン窒化膜とシリコン膜を用いた。

【0056】上部電極のパイロリティックグラファイト板のエッチング速度が 50nm/min から 600nm/min となる条件で酸化膜をエッチングすると、酸化膜のエッチング速度が 400nm/min から 1400nm/min まで変化し、レジスト膜のエッチング速度は 600nm/min から 60nm/min まで変化した。すなわち SiC 壁面電極のエッチング速度によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きくできる。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に変化した。シリコン窒化膜のエッチングを最も選択的にエッチングするためには、 SiC 壁面電極のエッチング速度を大きくする必要があつた。

【0057】この状態で上下の電極と壁面の電極の温度の効果を各温度を -60°C から 250°C まで変化させてそのエッチングに対する効果を調べた。その結果、ウエーハ電極の温度は、なるべく高く設定する方がシリコン酸化膜をシリコン窒化膜に対して選択的にエッチングできることが分かった。特に好ましい温度は 0°C 以上であつた。上部電極の温度は、その電極表面のエッチング速度を決定する因子の一つであつた。したがって温度を極力一定に保持する必要がある。加えて、温度は高い場合ほどエッチングの速度が高く、温度を低く設定すると上部電極による活性種の変換反応の効率が低下する。したがって上記温度範囲で所定のエッチング速度の設定して使用できる。壁面の電極については、温度が低いと物質の堆積が起きやすいが、上部の電極と同様に、電極表面のエッチング速度を決定する因子の一つであつた。したがって温度を極力一定に保持する必要がある。加えて、温度は高い場合ほどエッチングの速度が高く、温度を低く設定すると上部電極による活性種の変換反応の効率が低下する。したがって上記温度範囲で所定のエッチング速度の設定して使用できた。すなわち本実施例から、炭素を含まないガスとして ClF_3 を使用した場合に、プラズマに接触する固体表面に炭素を含有させこの固体のエッチング反応を生成せしめ、その固体の温度を -60°C から 250°C までに制御することによって、シリコン酸化膜を高エッチング速度でエッチングできることが明らかにでき、本発明の有効性が確認できた。

【0058】（実施例10）図14はプラズマ発生装置

として表面波励起型プラズマを用いた本発明の実施例である。導波管1402からの電磁波が誘電体1401を介してプラズマエネルギーを与えてプラズマを発生させる。その他の機構と効果は、プラズマ生成機構としてECR型を用いた場合と同様である。

【0059】(実施例11) 活性種制御材料の材料として炭素を使用し、本発明を適用してSAC加工を行なった場合の実施例を説明する。図16(a)はSAC加工を行う前の試料の構造である。シリコン基板1505上にポリシリコンからなるゲート電極1504が形成されている。SAC加工は窒化膜1503をストッパー層として用いて、酸化膜1502をエッチングし、コンタクトホールを形成する酸化膜加工であり、256M以降のDRAMのコンタクトホール形成時に有望な方法である。なお、1501はレジストである。活性種制御の概念がない、またはその機構が独立制御が可能でなかった従来の方法、例えば、有磁場マイクロ波の高密度プラズマエッチング装置を用いて、 C_4F_8 5m Torr、マイクロ波電力1100Wの条件でエッチングを行うと、図16(b)に示すように、窒化膜の肩部分が削れ1506が発生しまいポリシリコンゲート1504の絶縁を保てなくなる不良と図16(c)で示すようなコンタクトホールの孔底でエッチング停止1507がおけるといったトレードオフが発生し、良好な選択エッチングのプロセスウィンドウが狭かった。

【0060】本発明を適用することにより、酸化膜のエッチング反応に重要な堆積膜組成を選択エッチングに適したものにすることができる。すなわち、プラズマ中の酸化膜、窒化膜ともにエッチングしてしまうふっ素を低減し、選択エッチングに適した CF_2 に変換できるため、窒化膜上では堆積物が残留して肩削れを抑え、酸化膜上ではエッチングが進行するような良好な表面反応を促進することが出来る。したがって、本方法を用いてSAC加工を行なった場合、図16(d)のような良好なエッチング形状を得ることができる。

【0061】(実施例12) 平行平板型エッチング装置で、化合物内に炭素を含まないガスを導入してシリコン酸化膜をエッチングする実施例について、図20を用いて説明する。本実施例では、ウエーハ106に対向する電極1202はバイロリティックグラファイト板を使用した。炭素を含有しないガスの一例として、放電ガスは、Arと SF_6 の混合ガスを用いた。この混合ガスは、上記バイロリティックグラファイト板のガス導入孔を通して上部から供給した。トータルのガス流量は100~500sccmに設定し、 SF_6 は1~10sccmで変化させた。放電の圧力は1~5Paに設定した。上部の電極には、rf電力1201を投入し、プラズマを発生させる。下部電極107にはプラズマ中のイオンを加速するrf電力110を投入した。また上部と下部の電極の間隔は5から50mmまで変化させた。

【0062】ウエーハは、レジスト、シリコン酸化膜、シリコン膜、シリコン窒化膜が形成されたものを用いた。ここでは、ホトレジストをマスクとして、シリコン酸化膜をエッチングした。

【0063】上部電極のバイロリティックグラファイト板のエッチング速度を100nm/minから1000nm/minまで変化させると、これに伴って酸化膜のエッチング速度が500nm/minから2000nm/minまで変化し、レジスト膜のエッチング速度は800nm/minから90nm/minまで変化した。バイロリティックグラファイト板のエッチング速度によってレジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きく保つことが可能であった。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に変化した。従って、シリコン酸化膜のエッチングを最も選択的にエッチングするためには、バイロリティックグラファイト板のエッチング速度を100nm/min以上大きくする必要があることが分かった。すなわち本実施例から、炭素を含まないガスによりシリコン酸化膜を高エッチング速度でエッチングでき、本発明の有効性が確認できた。

【0064】(実施例13) 本実施例では、実施例12のような平行平板型のプラズマ処理装置に、プラズマ処理室の壁面近傍に第3の電極112を設置した装置を用いてエッチングする例を、図12を用いて説明する。第3の電極として、表面処理したSiC112を用い、このSiCに電力119を投入するとそのプラズマでこのSiCがエッチングされる。また、SiC112はヒーター116及び冷却管117によって温度調節されている。それ以外は実施例12と同様である。

【0065】上部電極1202のバイロリティックグラファイト板のエッチング速度が100nm/minから400nm/minとなる条件で、SiC112に電力119を投入し、このSiC壁面電極のエッチング速度によるウエーハ上のレジスト、シリコン酸化膜、シリコン膜、シリコン窒化膜のエッチング速度の変化を測定した。その結果、SiC電極のエッチング速度が大きくなるにしたがって、酸化膜のエッチング速度が500nm/minから1500nm/minまで変化し、レジスト膜のエッチング速度は300nm/minから60nm/minまで変化した。すなわちSiC壁面電極のエッチング速度によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きく保つことが可能であった。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に変化した。シリコン窒化膜のエッチングを最も選択的にエッチングするためには、SiC壁面電極のエッチング速度を大きくする必要があることが分かった。すなわち本実施例から、炭素を含まないガスのプラズマを使用した場合に、プラズマに接触する固体表面に炭素を含有させこの固体のエッチング反応を生成せしめることによって、シリコン酸化膜を高エッチング速度でエッチングできることが

明らかにでき、本発明の有効性が確認できた。

【0066】プラズマ処理室の壁面への電力の印加については、いくつかの有効な手段があった。そのひとつは、壁面をいくつかに分割して、異なるバイアス電力により動作させる方法であった。また、第二にはウエーハのバイアス電力電源をウエーハと壁面に電力の位相等を変えて共有しても、効果があった。

【0067】上下の電極間隔が30mm以下の極めて狭い状況においても壁面のバイアス印加方法は効果があった。

【0068】その壁面電極のエッチング速度を高精度に制御するには、壁面のバイアス電力の波形と周波数についても制御する必要があり、イオンエネルギー分布を小さく均一にエッチングできるように設定できる。

【0069】(実施例14) 磁場を使用した平行平板型エッチング装置でのシリコン酸化膜エッチングについて図19により説明する。本実施例では、ウエーハ106に対向する電極1202はバイロリティックグラファイト板を使用した。放電ガスは、ArとSF₆の混合ガスを用いた。この混合ガスは、上記バイロリティックグラファイト板のガス導入孔を通して上部から供給した。トータルのガス流量は20~500sccmに設定し、SF₆は1~10sccmで変化させた。放電の圧力は0.1~5Paに設定した。上部と下部の電極の間隔は10~200mmに設定した。壁面近傍に、表面処理したSiC112を用いた。このSiCに電力を投入すると上記プラズマでこのSiCがエッチングされる。それ以外は実施例12と同様である。

【0070】上部電極のバイロリティックグラファイト板のエッチング速度が50nm/minから600nm/minとなる条件で、SiCに電力を投入し、このSiC電極のエッチング速度によるウエーハ上のレジスト、シリコン酸化膜、シリコン膜、シリコン窒化膜のエッチング速度の変化を測定した。その結果、SiC壁面電極のエッチング速度が大きくなるにしたがって、酸化膜のエッチング速度が400nm/minから1600nm/minまで変化し、レジスト膜のエッチング速度は500nm/minから60nm/minまで変化した。すなわちSiC壁面電極のエッチング速度によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きく保つことが可能であった。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に変化した。シリコン窒化膜のエッチングを最も選択的にエッチングするためには、SiC壁面電極のエッチング速度を大きくする必要があることが分かった。すなわち本実施例から、炭素を含まないガスのプラズマを使用した場合に、プラズマに接触する固体表面に炭素を含有させこの固体のエッチング反応を生成せしめることによって、シリコン酸化膜を高エッチング速度でエッチングできることが明らかにでき、本発明の有効性が確認できた。

【0071】プラズマ処理室の壁面への電力の印加については、実施例2と同様にいくつかの有効な手段があった。そのひとつは、壁面をいくつかに分割して、異なるバイアス電力により動作させる方法であった。また、第二にはウエーハのバイアス電力電源をウエーハと壁面に電力の位相等を変えて共有しても、効果があった。上下の電極間隔が30mm以下の極めて狭い状況においても壁面のバイアス印加方法は効果があったが、特に電極間隔が30mmを越えた条件で有効であった。

【0072】(実施例15) 本実施例は、実施例14にさらに温度調節機構48を設け、電極の温度を制御しながらエッチングする方法について、図15を用いて説明する。

【0073】上下の電極と壁面の電極の温度の効果を各温度を-60℃から250℃まで変化させてそのエッチングに対する効果を調べた。その結果、ウエーハ電極の温度は、なるべく高く設定する方がシリコン酸化膜をシリコン窒化膜に対して選択的にエッチングできることが分かった。特に好ましい温度は0℃以上であった。上部電極の温度は、その電極表面のエッチング速度を決定する因子の一つであった。したがって温度を極力一定に保持する必要がある。加えて、温度は高い場合ほどエッチングの速度が高く、温度を低く設定すると上部電極による活性種の変換反応の効率が低下する。したがって上記温度範囲で所定のエッチング速度の設定して使用できる。壁面の電極については、温度が低いと物質の堆積が起きやすいが、上部の電極と同様に、電極表面のエッチング速度を決定する因子の一つであった。したがって温度を極力一定に保持する必要がある。加えて、温度は高い場合ほどエッチングの速度が高く、温度を低く設定すると上部電極による活性種の変換反応の効率が低下する。したがって上記温度範囲で所定のエッチング速度の設定して使用できた。すなわち本実施例から、炭素を含まないガスのプラズマを使用した場合に、プラズマに接触する固体表面に炭素を含有させこの固体のエッチング反応を生成せしめ、その固体の温度を-60℃から250℃までに制御することによって、シリコン酸化膜を高エッチング速度でエッチングできることが明らかにでき、それが確認された。

【0074】(実施例16) 本発明による誘導結合型のrf波放電エッチング装置でのシリコン酸化膜エッチングを図13により説明する。ウエーハ106は、バイアス用高周波印加下部電極を兼ねたウエーハテーブル107上に設置され、ウエーハテーブル107はバイアス用高周波電源110に接続されている。本実施例では、実施例12~15とは異なり、ウエーハに対向する電極は設置されず、絶縁窓51が配置される。壁面近傍に活性種制御材料112としてSiCを使用した。このSiCには、バイアス印加電源119が接続されている。実施例14と同様に、トータルのガス流量を20~500s

ccmに設定し、 SF_6 は1~10sccmで変化させた。放電の圧力は0.3~5Paに設定した。rf電力はプラズマ放電用高周波電源54からプラズマ処理室の放電部にコイル上に形成したアンテナに通電し、アルミナや石英によってつくった放電窓板58もしくは放電管のなかにプラズマを生成した。

【0075】それ以外の条件は、実施例14と同様である。その結果、実施例4と同様に、SiC壁面電極のエッチング速度によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きく保つことが可能であった。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に变化した。シリコン窒化膜のエッチングを最も選択的にエッチングするためには、SiC壁面電極のエッチング速度を大きくする必要があることが分かった。

【0076】また、実施例15と同様に、ウエーハ電極の温度は、なるべく高く設定する方がシリコン酸化膜をシリコン窒化膜に対して選択的にエッチングできることが分かった。

【0077】(実施例17)本発明による磁場を使用しないUHF波プラズマエッチング装置でのシリコン酸化膜エッチングを図11により説明する。本実施例では、ウエーハに対向する電極71はバイロリティックグラファイト板を使用した。

【0078】導入ガスを SF_6 とArの混合ガスとして、トータルのガス流量は50~500sccmに設定し、 SF_6 は1~10sccmで変化させた。放電の圧力は0.5~5Paに設定した。上部と下部の電極の間隔は10~200mmに設定した。プラズマ処理室の壁面近傍に活性種制御機構として、表面処理したSiC76を用いた。このSiCに電力を投入すると前記プラズマでこのSiCがエッチングされる。

【0079】ウエーハは、基板上にシリコン窒化膜、シリコン膜、シリコン酸化膜、ホトレジストが形成されたものを使用した。

【0080】上部電極のバイロリティックグラファイト板のエッチング速度が50nm/minから600nm/minとなる条件で、酸化膜のエッチング速度が400nm/minから1400nm/minまで変化し、レジスト膜のエッチング速度は600nm/minから60nm/minまで変化した。すなわちSiC壁面電極のエッチング速度によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きくする。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に变化した。シリコン窒化膜のエッチングを最も選択的にエッチングするためには、SiC壁面電極のエッチング速度を大きくする必要がある。

【0081】また、実施例15と同様に、ウエーハ電極の温度は、なるべく高く設定する方がシリコン酸化膜をシリコン窒化膜に対して選択的にエッチングできることが分かった。

【0082】(実施例18)磁場を使用したUHF波プラズマエッチング装置でのシリコン酸化膜エッチングを例にして、図11を用いて本発明によるガスの有効な使用方法について説明する。本実施例では、炭素を含有しないガスとして ClF_3 を使用する。不活性ガスとしてNe、Ar、Kr、Xeを混合した。フッ素を含むガスと同様、 ClF_3 は地球温暖化係数が高くまたライフタイムも長く、好ましいものではないが、極めて少量の消費量ですむという利点がある。その他の条件は、実施例17と同様である。

【0083】その結果、 ClF_3 を使用した場合でも、実施例17と同様の効果、即ち活性種制御材料の温度を-60℃から250℃まで制御して、シリコン酸化膜を高エッチング速度でエッチングできる効果が得られた。

【0084】(実施例19)誘導結合型高周波放電のプラズマエッチング装置で ClF_3 に加えて、微量の炭素を含むガスをエッチングガスとして使用して、シリコン酸化膜のエッチングを行った。

【0085】本実施例では、誘導結合型であるのでウエーハに対向する電極は設置されないが、壁面近傍の電極112(図13)にSiCを使用した結果、本発明の効果が認められた。しかしシリコン酸化膜のエッチングをシリコン窒化膜に対して選択的に行うことがかなり困難である。本実施例はこれを補う方法である。炭素を含有するガスとしては、Cのほか、HとFとClのいずれかを含有するガスを使用すればよい。

【0086】トータルのガス流量は20~500sccmに設定し、 ClF_3 は0~10sccmで変化させた。微量の添加ガスには、クロロフォルムを使用した。その導入量は ClF_3 を越えない程度に設定した。放電の圧力は0.3~5Paに設定した。rf電力はプラズマ処理室の放電部にコイル上に形成したアンテナに通電し、アルミナや石英によってつくった放電窓板もしくは放電管のなかにプラズマを生成した。ウエーハ電極にはプラズマ中のイオンを加速するrf電力を投入した。

【0087】ウエーハは、基板上にシリコン窒化膜、シリコン膜、シリコン酸化膜、ホトレジストが形成されたものを用いた。

【0088】SiCのエッチング速度が50nm/minから600nm/minとなる条件とすると、酸化膜のエッチング速度は400nm/minから1600nm/minまで変化し、レジスト膜のエッチング速度は500nm/minから60nm/minまで変化した。またシリコン窒化膜のエッチング速度は40~200nm/minであり、クロロフォルムを添加することにより、選択比は、20%以上向上し、少量のガス添加の効果が大きいことが明らかであり、本発明の有効性がさらに活かされる例であった。すなわち炭素を含むガスの少量添加によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比が大きくなる。この炭素を含むガスは、ト

ータルガス流量の1%以下好ましくは0.4~0.8%程度流すと効果的である。即ち、本実施例では炭素を含むガスを5sccm以下流すと上述の効果がある。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に变化した。シリコン窒化膜のエッチングを極めて効果的に選択的にエッチングできた。

【0089】この状態で上下の電極と壁面の電極の温度の効果を各温度を-60℃から250℃まで変化させてそのエッチングに対する効果を調べた。その結果、ウェーハ電極の温度は、炭素含有ガスの添加の場合には炭素含有ガスの添加しない場合に比較すると、シリコン酸化膜をシリコン窒化膜に対して選択的にエッチングできる温度が約10℃程度低くても良いことが分かった。特に好ましい温度は-10℃以上であった。上部電極の温度は、その電極表面のエッチング速度を決定する因子の一つであった。したがって温度を極力一定に保持する必要がある。加えて、温度は高い場合ほどエッチングの速度が高く、温度を低く設定すると上部電極による活性種の変換反応の効率が低下する。したがって上記温度範囲で所定のエッチング速度の設定して使用できる。壁面の電極については、温度が低いと物質の堆積が起きやすいが、上部の電極と同様に、電極表面のエッチング速度を決定する因子の一つであった。したがって温度を極力一定に保持する必要がある。加えて、温度は高い場合ほどエッチングの速度が高く、温度を低く設定すると上部電極による活性種の変換反応の効率が低下する。したがって上記温度範囲で所定のエッチング速度の設定して使用できた。すなわち本実施例から、炭素を含まないガスとして ClF_3 を使用し、炭素を含有するガスとしては、Cのほかに、HとFとClのいずれかを含有するガスを添加して使用した場合に、プラズマに接触する固体表面に炭素を含有させこの固体のエッチング反応を生成せしめ、その固体の温度を-60℃から240℃までに制御することによって、シリコン酸化膜を高エッチング速度で高選択比でエッチングできることが明らかにでき、本発明の有効性が確認できた。

【0090】(実施例20)誘導結合型高周波放電のプラズマエッチング装置でのシリコン酸化膜エッチングを例にして、本発明によるガスの有効な使用方法について説明する。本実施例では、エッチングガスとして ClF_3 を使用するが、加えて、酸素を含有するガス、例としては O_2 を使用する。同時に実施例19のように微量の炭素を含むガスを使用してもよい。不活性ガスとしてNe、Ar、Kr、Xeのいずれかを混合した。フッ素を含むガスでは、 OF_6 、 NF_3 、 ClF_3 も使用できる。本実施例の重要な点は、 O_2 、CO、 CO_2 、NO、 NO_2 、 H_2O 等が使用できることにある。

【0091】本実施例では、壁面近傍の電極としてパイロリティックグラファイトを使用した結果、本発明の効果が認められた。しかしシリコン酸化膜のエッチングを

シリコン窒化膜に対して選択的に行うことがかなり困難である。本実施例はこれを補う方法である。炭素を含有するガスとしては、Cのほかに、HとFとClのいずれかを含有するガスを使用すればよい。

【0092】トータルのガス流量は20~500sccmに設定し、 ClF_3 は1~10sccmで変化させた。微量の添加ガスには、 O_2 を使用した。その導入量は ClF_3 を越えない程度に設定した。放電の圧力は0.3~5Paに設定した。rf電力はプラズマ処理室の放電部にコイル上に形成したアンテナに通電し、アルミナや石英によってつくった放電窓板もしくは放電管のなかにプラズマを生成した。ウェーハ電極にはプラズマ中のイオンを加速するrf電力を投入した。本実施例では、これまでの例とは異なり、このエッチング反応の結果として、CO、 CO_2 、 C_3O_2 、 C_5O_2 等の炭素酸化物ガスが形成される。その結果、シリコン酸化膜をシリコン窒化膜に対して選択的にエッチングするには極めて効果的となり、本発明の有効性がさらに高めることができる。

【0093】ウェーハは、基板上にシリコン窒化膜、シリコン膜、シリコン酸化膜、ホトレジストが形成されたものをを用いた。

【0094】上部電極のグラファイトのエッチング速度が50nm/minから600nm/minとなる条件で、酸化膜のエッチング速度が400nm/minから1600nm/minまで変化し、レジスト膜のエッチング速度は500nm/minから60nm/minまで变化した。またシリコン窒化膜のエッチング速度は30~150nm/minであり、酸素添加によって選択比は、15%以上向上し、少量のガス添加の効果が大きいことが明らかであり、本発明の有効性がさらに活かされる例であった。すなわち酸素を含むガスの少量添加によって、レジストのエッチング速度が調節でき、選択比を大きくする。シリコン膜のエッチング速度もレジストと同様に变化した。シリコン窒化膜のエッチングを極めて効果的に選択的にエッチングできた。

【0095】前述の実施例では、炭素を含有する物質は、パイロリティックなグラファイト、SiCを用いたが、ほかに有機樹脂膜、SiCN、ダイヤモンド板、 Al_4C_3 、炭化ホウ素等の炭素含有材料であればよい。またこれらの炭化物を表面に形成した構造でも効果があった。

【0096】また、前述の実施例では炭素を含まないガスとしてArを用いたが、この他不活性ガスNe、Kr、Xeでも良い。

【0097】また、前述の実施例では、フッ素を含むガスとして SF_6 や ClF_3 を用いたが、地球温暖化係数が高くまたライフタイムも長く好ましいものではないが、極めて少量の消費量ですむという利点がある。これら以外では、 F_2 、HF、 XeF_2 、 PF_3 、 BF_3 、 NF_3 、

SiF_4 、ハロゲン化物の塩化フッ素 ClF 、臭化フッ素 BrF 、 BrF_3 、 BrF_5 、ヨウ化フッ素 IF_5 であっても良い。

【0098】

【発明の効果】本発明により以下の効果を得ることが出来た。

【0099】PFC、HFCガス使用せずに、エッチングに必要な活性種を生成し従来の選択性を保ちつつシリコン酸化膜のエッチングを行うことが可能となる。

【0100】シリコン酸化膜プロセスにおいては、プラズマ中のフッ素を CF_2 変換し、活性種を単一種化したプラズマを使用することで、シリコン酸化膜上では反応生成物が揮発してエッチングが進行するが、シリコン酸化膜上では残留物のためエッチングが停止するという選択性エッチングが可能となり、選択比低下による窒化膜の肩削れの問題およびプロセスマージンの拡大化を解決することが出来る。

【0101】また、メタルエッチング時の異種材料間における活性種の変化を一定に保つことができ、局所形状異常を抑制することが可能となる。

【0102】プラズマ境界面への付着物が除去できるため、経時変化が抑制でき、高スループットで長期的にも安定で良好なエッチング特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の、活性種制御材料を搭載したプラズマエッチング装置の断面を示す図である。

【図2】活性種制御材料に Al 、 SiO_2 、 C を使用した場合の CF_4 プラズマ中のフッ素と CF_2 密度を示す図である。

【図3】 CF_4 ガスプラズマ中で、炭素の活性種制御材料に負の直流電圧を印加した時の CF_1 、 CF_2 、 CF_3 のラジカル密度の変化を示す図である。

【図4】レジストー $\text{TiN}-\text{Al}-\text{TiN}$ の積層構造を、従来のECRプラズマエッチング装置でエッチング処理を行なった場合の形状とその時のプラズマ中の塩素濃度の変化を示した図である。

【図5】 C_4F_8 プラズマに接する面に設置したアルミ板に電圧を印加した場合の堆積層の厚さを示す図である。

【図6】活性種制御材料の面積がプラズマ電位を決定している部分の面積と同程度の場合のプラズマ電位と印加電圧、プラズマシース電圧、自己バイアス電圧の波形図である。

【図7】活性種制御材料を3つに区切った場合での各ブロックに電圧印加を行うタイミングの例を示す図である。

【図8】活性種制御材料を三つに区切った場合のリレー回路を組み込んだ電圧印加回路の動作の略図である。

【図9】複位相電源回路接続した場合の構成図とプラズマ電位と各印加電圧、各プラズマシース電圧、自己バイアス電圧の波形図である。

【図10】活性種制御材料への付着量またはスパッタ量を検知する手段の実施例を示す図である。

【図11】本発明によるガス組成および活性種制御材料を使った、ECR型UHF波プラズマエッチング装置の概略図である。

【図12】プラズマ発生機構に容量結合型プラズマを適用し、本発明を搭載したエッチング装置の断面図である。

【図13】プラズマ発生機構に誘導結合型プラズマを適用し、本発明を搭載したエッチング装置の断面図である。

【図14】プラズマ発生機構に表面波励起型プラズマを適用し、本発明を搭載したエッチング装置の断面図である。

【図15】プラズマ発生機構に有磁場平行平板プラズマを適用し、本発明を搭載したエッチング装置の断面図である。

【図16】酸化膜エッチングによるSAC加工を行う前の試料構造を表す図と従来方法におけるSAC加工時の肩削れ状態を表す図と従来方法におけるSAC加工時のエッチング停止状態を表す図と本発明を用いた場合でのSAC加工を行なった場合のエッチング形状を表す図である。

【図17】試料処理時間により印加する高周波の電圧及び周波数の制御機構を示す図である。

【図18】活性種制御材料と絶縁体との間に導電板を挿入し、その導電板に電圧印加回路を接続したことを示す図である。

【図19】プラズマ発生機構に有磁場平行平板プラズマを適用し、本発明を搭載したエッチング装置の断面図である。

【図20】プラズマ発生機構に平行平板プラズマを適用し、本発明を搭載したエッチング装置の断面図である。

【図21】本発明を適用して、 $\text{TiN}-\text{Al}-\text{TiN}$ のメタル配線加工を行なった場合の加工形状を示す図である。

【符号の説明】

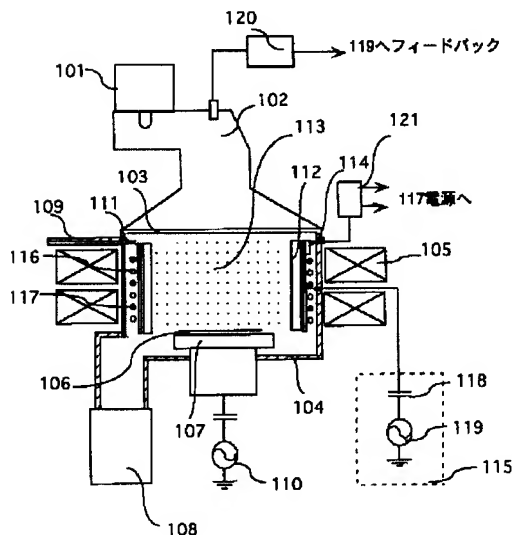
48…温度調節機構、51…上部窓、54…高周波電源、58…コイル状アンテナ、71…上部電極、74…UHF波電源、78…マグネット、79…同軸ケーブル、101…マイクロ波発振器、102…導波管、103…マイクロ波導入窓、104…反応室、105…電磁石、106…試料、107…試料台、108…真空排気装置、109…ガス導入管、110…RF電源、111…絶縁体、112…活性種制御材料、113…プラズマ、114…温度モニター、115…電圧印加回路、116…ヒータ、117…冷却管、118…ブロッキングコンデンサー、119…交流電源、120…フィードバック回路を設けた発光分光器、121…温度制御回路、301…レジスト、302…ノッチ部分、303…アル

ミニウム、304…窒化チタン、305… SiO_2 、306…窒化チタンエッチング時の塩素濃度（異常形状発生時）、307…ノッチング部分での塩素濃度、308…アルミニウムエッチング時の安定な塩素濃度、309…窒化チタンエッチング時の塩素濃度（本発明適用時）、310…アンダーカット部分、401…導電板、601…印加電圧、602…プラズマ電位、603…シース電圧、604…自己バイアス電圧、801…リレー回路、802…ブロックa、803…ブロックb、804…ブロックc、901…複位相高周波電源回路、902…初期位相0度の正弦波、903…初期位相120度の正弦波、904…初期位相240度の正弦波、905

…ブロックaへのシース電圧、906…ブロックbへのシース電圧、907…ブロックcへのシース電圧、1001…水晶振動子膜厚計プローブ、1002…フィードバック回路、1003…活性種制御材料を構成する物質、1201…高周波電源、1202…接地対向電極、1401…誘電体、1402…導波管、1501…レジスト、1502…酸化膜、1503…窒化膜、1504…ポリシリコンゲート、1505…シリコン基板、1506…窒化膜肩削れ部分、1507…エッチング停止部分、1701…時間制御用コンピュータ、1702…D/Aコンバータ。

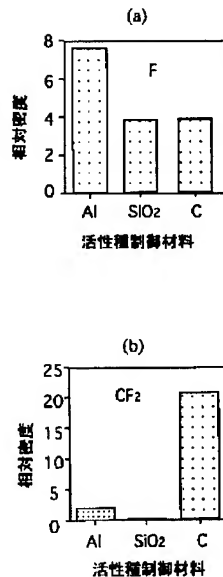
【図1】

図1



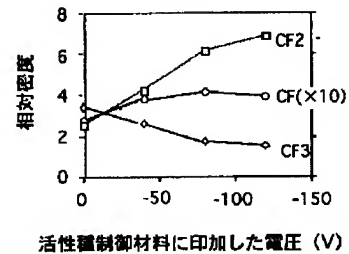
【図2】

図2



【図3】

図3

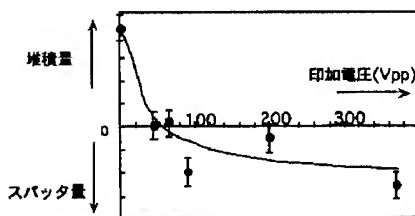


活性種制御材料に印加した電圧 (V)

測定時のプラズマ条件
CF₄ 0.5mTorr
マグネトロン電流 220mA

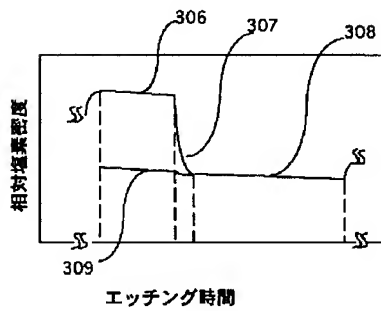
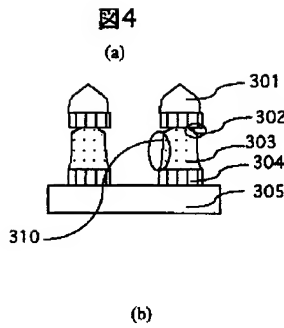
【図5】

図5

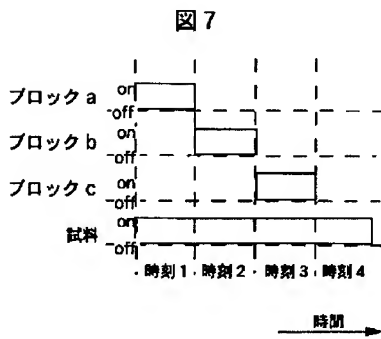


測定時のプラズマ条件
CF₄ 0.5mTorr
マグネトロン電流 280mA

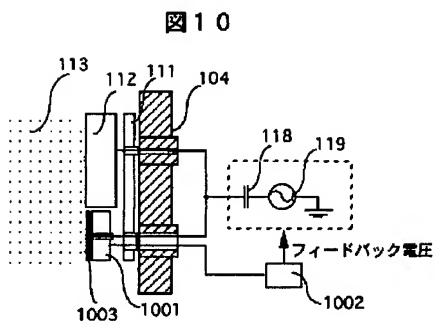
【図4】



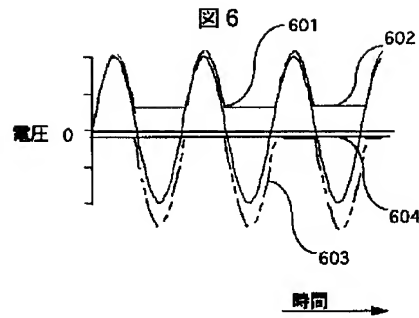
【図7】



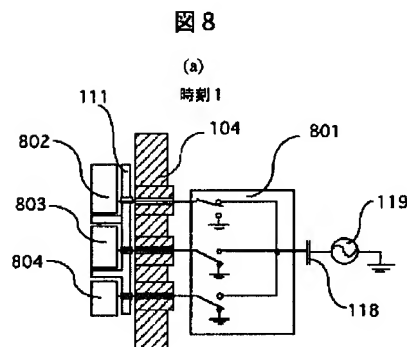
【図10】



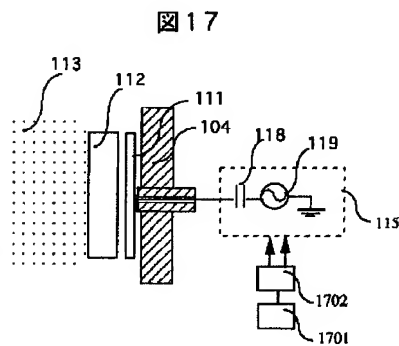
【図6】



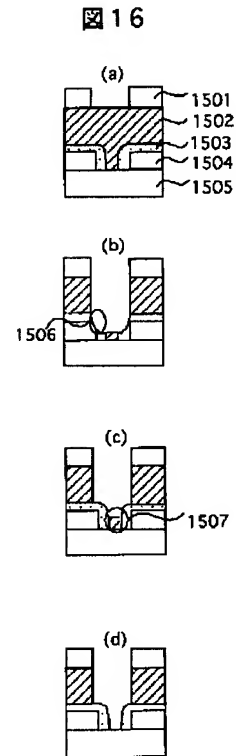
【図8】



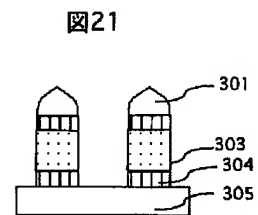
【図17】



【図16】

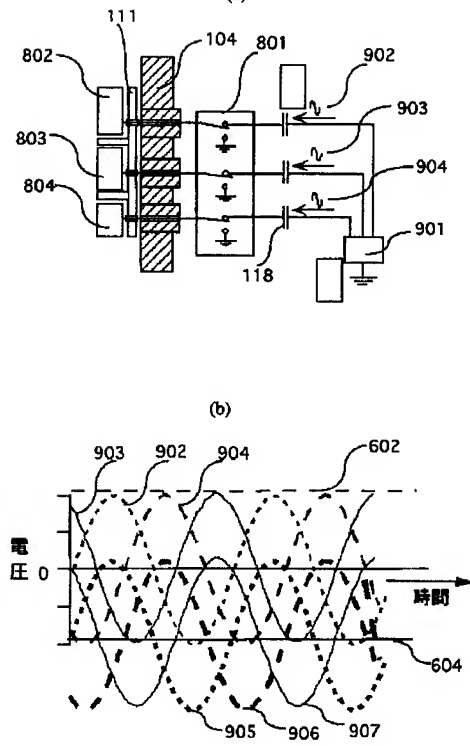


【図21】



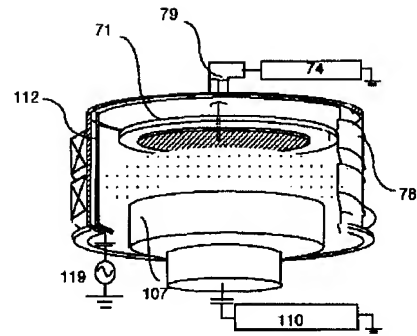
【図9】

図9



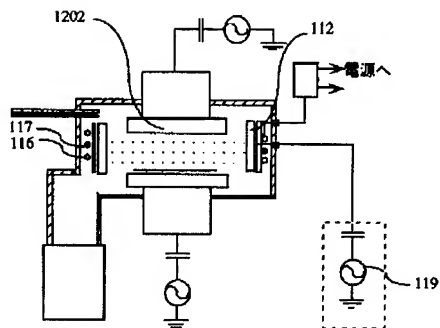
【図11】

図11



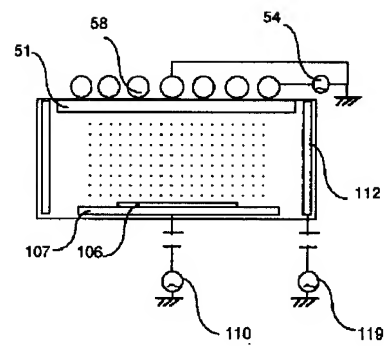
【図12】

図12



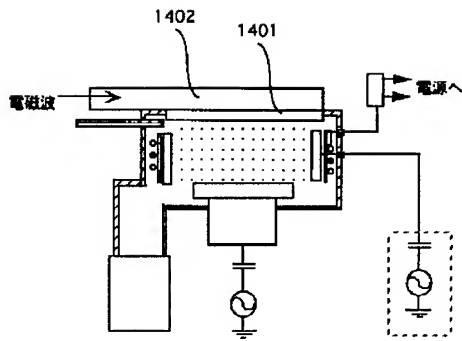
【図13】

図13



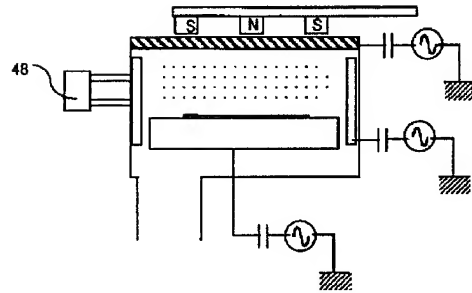
【図14】

図14



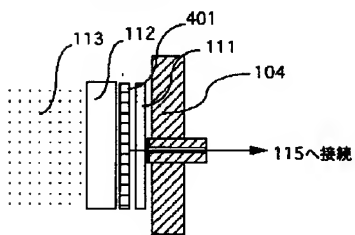
【図15】

図15



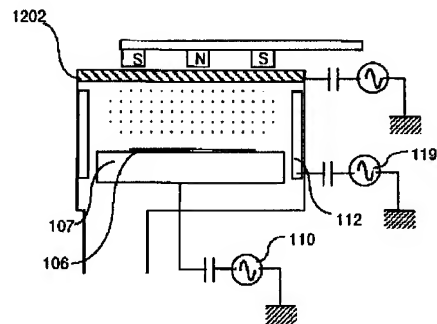
【図18】

図18



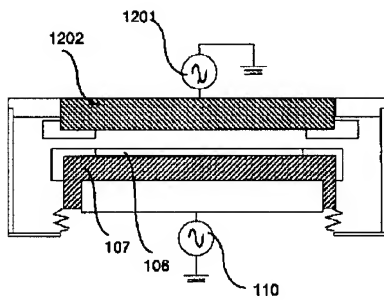
【図19】

図19



【図20】

図20



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 H 1/46

H 0 5 H 1/46

M

// H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

S